

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 196 12 430 A 1

⑯ Int. Cl. 8:

F23D 14/18

A 47 J 36/28

F 24 C 3/06

// F24C 3/08, F24H

9/18, B01J 21/06

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

05.04.95 FR 95 04290

⑯ Anmelder:

Application des Gaz S.A., Paris, FR

⑯ Vertreter:

Kern, Brehm & Partner, 81369 München

⑯ Erfinder:

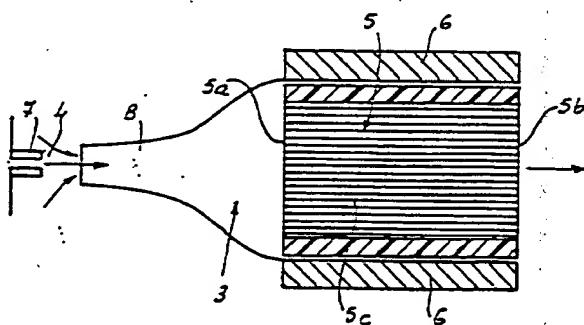
Pivot, Jean-Claude, Vourles Vernaison, FR

⑯ Katalytischer Brenner mit eingeleiteter Luft und einen solchen Brenner aufweisendes Gerät

⑯ Katalytischer Brenner mit eingeleiteter Luft und einen solchen Brenner aufweisendes Gerät.

Eine Vorrichtung zum Oxidieren eines gasförmigen Gemisches aus wenigstens einem Kohlenwasserstoff und Sauerstoff weist eine feste, poröse Phase wenigstens aus Zirkondioxid auf, auf welche wenigstens ein Metall mit einem katalytischen Oxidationsvermögen, beispielsweise Platin oder Palladium, aufgebracht wird.

Die Vorrichtung weist einen katalytischen Brenner (3) mit eingeleiteter Luft zur katalytischen Verbrennung des mit Umgebungsluft vermischten, gasförmigen Kohlenwasserstoffs sowie Einrichtungen (8) zum Abführen der im Inneren des Trägers erzeugten Wärme auf, um eine mittlere thermische Leistung von wenigstens 10 W/cm<sup>2</sup> bei einer mittleren Temperatur im Inneren des Trägers der festen, porösen Phase von wenigstens 700 C zu erzeugen.



DE 196 12 430 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08.96 602 041/673

8/26

DE 196 12 430 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich allgemein auf die katalytische Verbrennung eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs, wie zum Beispiel Butan oder Propan, Erdgas, welcher mit atmosphärischer Luft vermischt ist.

5 Die Erfindung bezieht sich genauer aber nicht ausschließlich auf die besagten katalytischen Brenner mit eingeleiteter Luft, d. h. sie ermöglicht ein Verbrennen eines gasförmigen, zuvor mit UmgebungsLuft vermischten Kohlenwasserstoffs ohne Zufuhr von SekundärLuft. In der Praxis sind solche Brenner, wie sie insbesondere in den Dokumenten FR-A-2 678 360 sowie EP-A-0 313 479 beschrieben sind, in Geräte eingebaut oder darin enthalten, wobei die Geräte transportabel oder nicht transportabel sind, für Haushalts- oder Gewerbezwecke einsetzbar, 10 sind und unterschiedliche Funktionen oder Verwendungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel zum Schweißen, Kochen, Heizen, etc. besitzen.

Üblicherweise weist ein katalytischer Brenner mit eingeleiteter Luft gemäß den Fig. 1 und 2 im allgemeinen folgende Merkmale auf:

- 15 — Eine passive oder aktive Einrichtung 4 zum Zumischen von Verbrennungsluft zu dem gasförmigen Kohlenwasserstoff, welche beispielsweise einen Injektor 7, von wo ein Gasstrahl des unter Druck stehenden Kohlenwasserstoffs austritt, und eine Venturidüse 8 aufweist, welche koaxial und von dem Injektor beab-  
standet angeordnet ist, um einen Spalt zum Einleiten der Verbrennungsluft zu schaffen;
- 20 — einen mechanischen, durchlässigen Träger 5 aus einem thermochemisch inerten Material, welcher eine Eintrittsfläche 5a für das Verbrennungsgemisch und eine Austrittsfläche 5b für die Verbrennungsgase aufweist; dieser Träger ist beispielsweise eine Keramikmatrix aus Cordierit (Dichroit) in wabenförmiger Gestalt und weist mehrere parallele Kanäle 5c auf, welche die Eintrittsfläche 5a und die Austrittsfläche 5b miteinander verbinden;
- 25 — eine feste, poröse Phase 1, welche sich auf dem Träger 5 befindet, eine große spezifische Oberfläche aufweist, wenigstens einen Teil der Innenfläche des Trägers 5 überzieht und häufig "Waschüberzug (wash coat)" genannt wird;
- 30 — ein Edelmetall 2, wie zum Beispiel Platin und/oder Palladium, mit einem katalytischen Oxidationsvermögen, welches auf der festen, porösen Phase angeordnet ist;
- und Einrichtungen 6 zum Abführen der im Inneren des Trägers 5 erzeugten Wärme beispielsweise in Form einer metallischen Masse, die beispielsweise zur Spitze eines Lötkolbens gehört.

Durch das thermochemisch inerte Material erhält man einen Stoff, der temperaturbeständig beispielsweise oberhalb von 700°C und zugleich beständig gegen jede Art von Angriff durch chemische Substanzen oder durch Korrosion unter diesen Bedingungen und der Einsatzumgebung einschließlich einer relativ hohen Temperatur ist.

35 Gemäß den Dokumenten US-A-3 441 359 sowie JP-A-59 041 706 ist die feste, poröse Phase 1, d. h. der "Waschüberzug", durch Zirkondioxid (Zirkonerde) gebildet, welches körnig vorliegt und die Innenfläche des Trägers 5 durchgehend bedeckt.

Beispielhaft hat ein solcher katalytischer Brenner, wie er in den nachfolgend angegebenen Untersuchungen 40. verwendet wird, die nachstehende Bemessung und die nachstehenden Zusammensetzungen:

- 45 — Der wabenförmige Träger 5 besteht aus porösem Cordierit, dessen Porenvolumen etwa 40% des scheinbaren Volumens des Trägers mit einem mittleren Poredurchmesser von etwa 5 µm beträgt, wobei die Kanalwände 5c quadratische Maschen festlegen, deren Abstand 1,2 mm beträgt, und eine Dicke von 0,2 mm haben, die querlaufende Abmessung, d. h. der zylindrische Trägerdurchmesser 10,7 mm und die Längsabmessung in der Zirkulationsrichtung des Gases, insbesondere des Verbrennungsgemisches, d. h. die Dicke oder axiale Abmessung, 8 mm beträgt;
- 50 — die feste, poröse Phase 1, d. h. der "Waschüberzug", stellt sich eine große, innenentwickelte Oberfläche in bezug auf die scheinbare Oberfläche in der Größenordnung von beispielsweise 100 m<sup>2</sup>/g dar; sie wird durch Herstellen einer wäßrigen Suspension erhalten, welche etwa 45 Gew.-% trockenes Zirkondioxid und etwa 0,5 Gew.-% eines grenzflächenaktiven, organischen Mittels aufweist, indem der Träger 5 mit der Suspension getränkt, anschließend getrocknet und bei 500°C kalziniert (geglüht) wird; die feste, poröse Phase stellt etwa 15 Gew.-% des Trägers 5 dar;
- 55 — der mit der festen, porösen Zirkondioxidphase überzogene Träger 5 wird in eine 6 Gew.-% Yttriumnitrat enthaltende wäßrige Lösung eingetaucht, bei welcher das Molekül mit sechs Wassermolekülen verbunden ist; anschließend wird der Träger, wie zuvor erwähnt, getrocknet und kalziniert; das trägt in bezug auf die feste, poröse Phase 1, d. h. den "Waschüberzug", zu 3 Gew.-% Yttriumoxid bei, um die thermische Stabilität des "Waschüberzugs" zu erhöhen;
- 60 — das ein katalytisches Oxidationsvermögen aufweisende Metall 2 wird durch Tränken, anschließendes Trocknen und Brennen auf die feste, poröse Phase 1, d. h. den "Waschüberzug", im Verhältnis von 0,3% Platin bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators aufgebracht, indem beispielsweise von einer Acetonlösung der Chlorplatinäsäure mit einem Säuregehalt von etwa 0,5—1 Gew.-% der Lösung ausgegangen wird.

65 Unter Berücksichtigung der erhöhten Betriebstemperaturen und der von den katalytischen Brennern hervorgerufenen, relativ bedeutenden Heizflächenbelastungen wird auf die Lebensdauer der Erfindung in Anbetracht derjenigen der Gasgeräte, in die sie eingebaut ist, derart Wert gelegt, daß wenigstens der Verbrennungskatalysator, welcher durch den Träger mit dessen fester, poröser Phase ("Waschüberzug") und das katalytische Metall

gebildet wird, so spät wie möglich zu wechseln ist oder die längstmögliche Zeit hält.

Unter "Lebensdauer" wird die Zeit verstanden, an dessen Ende der Verbrennungskatalysator den Hauptteil seiner Funktion oder seines katalytischen Verbrennungsvermögens derart eingebüßt hat, daß der Brenner nicht mehr in der Lage ist, von einem Brennzustand mit offener Flamme in einen katalytischen Brennzustand ohne Flamme überzugehen, oder der Brenner am Ende eines viel zu langen Zeitraums in Anbetracht der für den Anwender des den Brenner aufweisenden Gerätes annehmbaren Wartezeit von einem Zustand in den anderen gelangt. 5

In der Praxis kann diese Lebensdauer gemäß dem nachfolgenden experimentellen Verfahren bei dem katalytischen Brenner, welcher mit Bezug auf die Fig. 1 und 2 beschrieben und zuvor beispielhaft erwähnt worden ist, 10 gemessen werden:

- (a) Der zentrale Bereich des durchlässigen Trägers 5 wird auf einem Durchmesser von 5,5 mm verstopft, um das Aufheizen zum Zentrum des Trägers hin zu begrenzen;
- (b) der katalytische Brenner arbeitet mit Butan, das 60 mol-% ungesättigte Verbindungen aufweist, bei einem Durchsatz von 4,65 g/h und mit einem Überschub an Verbrennungsluft von 5% hinsichtlich der stöchiometrischen Verbrennungsmenge, so daß eine Leistung von etwa 100 W/cm<sup>2</sup> pro Einheit des von der Eintrittsfläche 5a verwendeten Oberflächenabschnitts erhalten werden kann; 15
- (c) der Brenner arbeitet in Zyklen von 25 Betriebsstunden mit einer Stunde Pause;
- (d) der Start eines neuen Arbeitszyklus vollzieht sich mit Butan, das 30 mol-% ungesättigte Verbindungen aufweist, sowie mit einem Durchsatz an Verbrennungsluft, welcher die Hälfte der stöchiometrischen Verbrennungsmenge ausmacht; sobald der katalytische Verbrennungszustand erreicht ist, arbeitet der Brenner unter den Versorgungsbedingungen gemäß (b); 20
- (e) es wird festgelegt, daß ein katalytischer Brenner dann aus dem Betrieb genommen wird, wenn die Übergangsduer der Verbrennung bei offener Flamme zur Verbrennung ohne Flamme 3 min übersteigt. 25

Tatsächlich übersteigt die Lebensdauer des Katalysators mit herkömmlichen Zirkondioxid als "Waschüberzug" unter den vorstehend festgelegten Untersuchungsbedingungen und für den vorstehend beispielhaft beschriebenen Brenner 100 Stunden nicht. 30

Auf dem Gebiet der katalytischen Reaktion ist es bekannt, daß die Lebensdauer des Katalysators, welche allgemein begrenzt ist, einen Schlüsselparameter zum Durchführen der katalytischen Reaktion und seiner Verwertung oder gewerblichen Nutzbarmachung darstellt. 35

Man hat sich mit derselben Frage intensiv auch auf anderen Anwendungsbereichen der heterogenen Katalyse, z. B. auf dem Gebiet der katalytischen Reinigung der Abgase eines thermischen Verbrennungsmotors, beschäftigt, welche ein technisches Gebiet darstellt, das vollständig unterschiedlich von demjenigen der katalytischen Verbrennung eines brennbaren Gases ist. 40

Auf dem Gebiet der katalytischen Reinigung der Verbrennungsgase wird in Übereinstimmung mit dem japanischen Dokument JP-A-57 153 737 ein Katalysator für den katalytischen Topf eines Kraftfahrzeugs vorzugsweise in diskreter Form oder in Partikelform vorgeschlagen, welcher einen Träger ohne "Waschüberzug", der aus Aluminiumoxid mit einem großen Anteil (etwa 30 bis 80 Gew.-% des Aluminiumoxids) an Zirkondioxid besteht, aufweist und auf welchem direkt das Metall mit der erforderlichen katalytischen Wirksamkeit durch vollständige Oxidation der Restkohlenwasserstoffe, des Kohlenmonoxids und der Stickoxide aufgebracht wird. Das japanische Dokument JP-A-57 153 737 erwähnt nicht die Verwendung von einem mit Zirkondioxid vermischten Aluminiumoxid als auf dem Träger abgelagerten "Waschüberzug". Es wird, sofern es sich um den Träger handelt, darauf hingewiesen, daß das in das Aluminiumoxid eingegebene Zirkondioxid eine Korngröße zwischen 0,5 und 10 µm hat, was grundsätzlich ermöglicht, die Menge an katalytischem Metall, insbesondere an Edelmetall, zu begrenzen, und zwar auf die gleiche katalytische Wirksamkeit, und zusätzlich die Lebensdauer des Katalysators zu erhöhen, und zwar bei gleicher Menge an katalytischem Metall. 45

Im Hinblick auf die technischen Probleme oder Arbeitsbedingungen, welche für einen katalytischen Topf im Vergleich zu einem katalytischen Brenner insbesondere hinsichtlich der Arbeitstemperaturen sehr unterschiedlich sind, die bei einem katalytischen Topf sehr viel niedriger sind, konnte der Fachmann die von dem japanischen Dokument JP-A-57 153 737 vorgeschlagene Lösung bei einem katalytischen Brenner nicht ins Auge fassen, und zwar um so mehr, als in diesem Fall das Zirkondioxid zum Träger selbst gehört und selbst nicht als "Waschüberzug" angesehen werden kann. 50

Erfindungsgemäß wurde überraschenderweise herausgefunden, daß die Lebensdauer der vorerwähnten Verbrennungskatalysatoren von der Korngröße der festen, porösen Phase oder des "Waschüberzugs" auf der Basis des Zirkondioxids abhängt. Genauer wurde herausgefunden, daß diese Lebensdauer optimal für Zirkondioxidkörper mit Abmessungen zwischen 1 und 5 µm, vorzugsweise zwischen 2,5 und 4,5 µm, war, und zwar ohne daß die katalytische Wirksamkeit des Katalysators, insbesondere hinsichtlich des Verbrennungsgrades, beeinträchtigt wurde. 55

Diese Erkenntnis wurde ausgehend von dem zuvor beispielhaft beschriebenen katalytischen Brenner gewonnen, indem die zuvor definierte Lebensdauer gemessen und mit der Korngröße des trockenen Ausgangszirkondioxids in Beziehung gesetzt wurde, was dazu diente, die feste, poröse Phase 1 oder den "Waschüberzug" zu erhalten. 60

Diese Korngröße wurde bei unterschiedlichen, trockenen Ausgangszirkondioxiden mittels eines Gerätes "Coultronics Coulter LS 130" mit einer auf nachfolgende Weise hergestellten Suspension gemessen: 65

Etwa 0,1 g des Ausgangszirkondioxids wird mit 250 ml einer wäßrigen, 0,1% Natriumhexametaphosphat enthaltenden Lösung in eine Suspension überführt;

- diese Suspension wird für 5 Minuten Ultraschall ausgesetzt und dann für 1 Minute mechanisch gerührt;  
 — und 1 ml dieser Suspension wird in 1,5 l Wasser verdünnt; diese Verdünnung wird mit dem vorgenannten Gerät hinsichtlich der Korngröße analysiert.

5 Auf Grund dieser Untersuchungen wurden die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Ergebnisse erzielt.

	Mittlere Korngröße ( $\mu\text{m}$ )	Anzahl der Versuche	Mittlere Lebensdauer (h)
10	0,13	4	130
15	1,62	4	150
20	2,27	2	90
	3,20	4	180
	3,90	2	210
	4,20	4	125

25 Solche Merkmale ermöglichen, Lebensdauern zu betrachten, die für katalytische Brenner mit eingeleiteter Luft unter großer Wärmeverlustung abschätzbar sind, welche durch eine mittlere thermische Leistung von wenigstens  $10 \text{ W/cm}^2$  und zugleich eine mittlere Temperatur im Inneren des Trägers von wenigstens  $700^\circ\text{C}$  bestimmt sind. Diese Leistungen sind durch die Bauart des katalytischen Brenners bestimmt, indem das Mischorgan und die Dissipationseinrichtungen des Brenners in Abhängigkeit von dem Gesamtquerschnitt des durchlässigen Trägers in geeigneter Weise angepaßt und ausgelegt werden.

30 Die erfundungsgemäß gemachten Feststellungen stellen einen beträchtlichen Fortschritt dar, da es bei gleicher Lebensdauer eines katalytischen Brenners mit eingeleiteter Luft möglich wird, im Verhältnis zu bekannten Lösungen viel weniger katalytisches Metall zu verwenden. Es wird tatsächlich gewöhnlich zugestanden, daß sich mit zunehmender Menge an katalytischem Metall auch die Lebensdauer eines Verbrennungskatalysators erhöht.

35 Die zuvor festgelegte Korngröße führt auch zu einem guten Eindringen des "Waschüberzugs" in die Innenfläche des Trägers.

Die Erfindung weist ferner die nachfolgenden technischen Merkmale auf:

- 40 — Der durchlässige Träger 1 kann durch ein Faservlies aus thermochemisch inertern Material ersetzt werden, wobei die einen mit den anderen durchsetzt sind und zwischen sich eine relativ bedeutende, innen ausgebildete Oberfläche vorsehen;
- das Zirkondioxid enthält eine kristalline, monokline Phase;
- die feste, poröse Phase 1 oder der "Waschüberzug" enthält als Zutat ein chemisches Element, das zu den Gruppen 2a und 3b des Periodensystems gehört und insbesondere Yttrium oder Lanthan in oxidiertter Form ist;
- 45 — die feste, poröse Phase 1, d. h. der "Waschüberzug", ist vollständig durch das Zirkondioxid gebildet;
- die feste, poröse Phase, d. h. der "Waschüberzug", stellt höchstens 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, des Trägers 1 dar;
- die Zumischeinrichtung 4 und die Dissipationseinrichtungen 6 sind in Abhängigkeit von dem mittleren Querschnitt des durchlässigen Trägers 5 derart eingerichtet und dimensioniert, daß eine mittlere thermische Leistung von wenigstens  $10 \text{ W/cm}^2$  bei einer mittleren Temperatur im Inneren des Trägers von wenigstens  $700^\circ\text{C}$  erzeugt wird;
- 50 — die Zumischeinrichtung 4 wird in Abhängigkeit von dem Rest des Brenners 3 eingerichtet oder dimensioniert, um ein Verbrennungsgemisch zu schaffen, welches einen Luftüberschuß von insbesondere höchstens 50%, vorzugsweise 10%, mit Bezug auf die stöchiometrische Verbrennungsmenge aufweist;
- 55 — der durchlässige Träger 5 hat eine Längsabmessung, insbesondere eine axiale Abmessung, in Zirkulationsrichtung des Gases, insbesondere des Verbrennungsgemisches, welche geringer als seine Querabmessung, insbesondere diametrale Abmessung, senkrecht zur Zirkulationsrichtung des Gases ist;
- 60 — wie zuvor erwähnt, kann der erfundungsgemäße Brenner zu jedem Gasgerät, insbesondere einem tragbaren Gasgerät, gehören, welches vorzugsweise eine der Funktionen, wie zum Beispiel Schweißen, Kochen oder Heizen, ausführt.

#### Patentansprüche

- 65 1. Katalytischer Brenner (3) mit eingeleiteter Luft für die katalytische Verbrennung eines mit Umgebungs-luft vermischt gasförmigen Kohlenwasserstoffs, welcher Brenner eine Einrichtung (4) zum Mischen von Verbrennungsluft mit dem gasförmigen Kohlenwasserstoff, einen durchlässigen Träger (5) aus einem thermochemisch inerten Material mit einer Eintrittsfläche (5a) für das Verbrennungsgemisch und einer Aus-

trittsfläche (5b) für die Verbrennungsgase aufweist, wobei die Innenfläche des Trägers wenigstens teilweise mit einer festen, porösen Phase (1), "Waschüberzug" genannt, wenigstens aus Zirkondioxid überzogen ist, auf welcher ein Metall (2) mit einem katalytischen Oxidationsvermögen, zum Beispiel Platin oder Palladium, aufgebracht ist, sowie Einrichtungen (6) zur Abfuhr der erzeugten Wärme aus dem Inneren des Trägers aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die feste, poröse Phase (1), d. h. der "Waschüberzug", Zirkondioxatkörper mit Abmessungen aufweist, welche 1–5 µm, vorzugsweise 2,5–4,5 µm, betragen. 5

2. Brenner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die feste, poröse Phase (1), d. h. der "Waschüberzug", vollständig aus Zirkondioxid gebildet ist.

3. Brenner nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die feste, poröse Phase, d. h. der "Waschüberzug", höchstens 25 Gew.-%, vorzugsweise 10–20 Gew.-%, des Trägers darstellt. 10

4. Brenner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischeinrichtung (4) und die Einrichtungen (6) für die Wärmeabfuhr in Abhängigkeit von dem mittleren Querschnitt des durchlässigen Trägers (5) eingerichtet und dimensioniert sind, um eine mittlere thermische Leistung von wenigstens 10 W/cm<sup>2</sup> bei einer mittleren Temperatur im Inneren des Trägers von wenigstens 700°C zu entwickeln. 15

5. Brenner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischeinrichtung (4) in Abhängigkeit von dem Rest des Brenners (3) eingerichtet und dimensioniert ist, um ein Verbrennungsgemisch zu schaffen, das einen Luftüberschuß von höchstens 50%, vorzugsweise von 10%, in bezug auf die stöchiometrische Verbrennungsmenge enthält. 15

6. Brenner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der permeable Träger (5) eine Längsabmessung, insbesondere eine axiale Abmessung, in Zirkulationsrichtung des Gases, insbesondere des Verbrennungsgemisches, hat, die unterhalb seiner Querabmessung, insbesondere seiner diametralen Abmessung, senkrecht zur Zirkulationsrichtung des Gases liegt. 20

7. Brenner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der durchlässige, inerte Träger (5) eine Keramikmatrix mit mehreren parallelen Kanälen (5c) aufweist, welche die Eintrittsfläche (5a) und die Austrittsfläche (5b) miteinander verbinden. 25

8. Brenner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der durchlässige Träger (5) Fasern aus einem thermochemisch inerten Material aufweist, die jeweils miteinander durchsetzt sind und zwischen sich eine innenentwickelte Oberfläche ausbilden.

9. Brenner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zirkondioxid eine kristalline, monokline Phase aufweist. 30

10. Brenner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die feste, poröse Phase (1), d. h. der "Waschüberzug", als Zusatz ein chemisches Element enthält, welches zu den Gruppen 2a und 3b des Periodensystems gehört und insbesondere Ytrium oder Lanthan in oxidierter Form ist.

11. Gerät, insbesondere tragbares, in eine Oxidationsvorrichtung eingebautes Gerät, nämlich ein katalytischer Brenner nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welcher insbesondere eine der nachfolgenden Funktionen, nämlich Schweißen, Kochen, Heizen, ausführt. 35

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

FIG 1

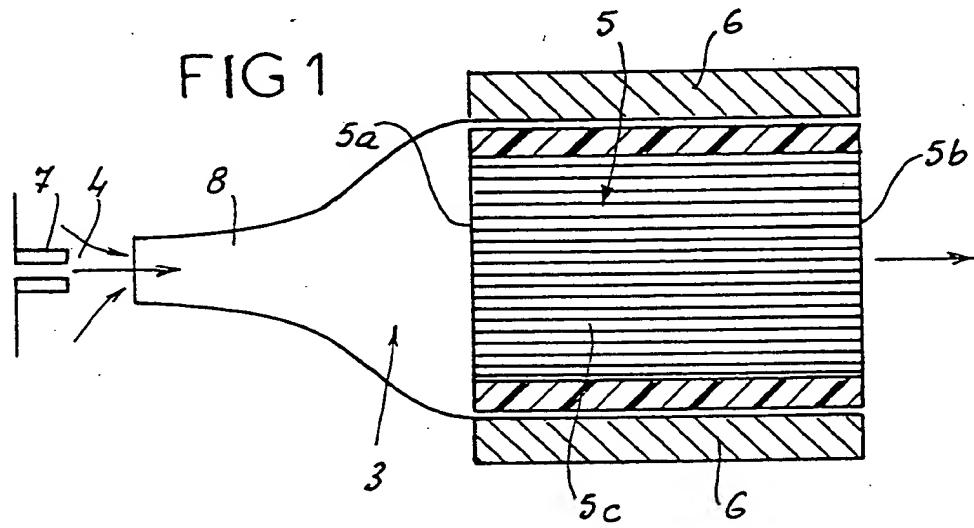


FIG 2

